ولايـــــــة بـــجــــايــــــة

الشعبة : تقني رياضي	3 GP	فرع : هندسة الطرائق

امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2022

المـادة : تكنولوجيا	المـوضوع الأول	المـدة : 4 ساعات و 30 د

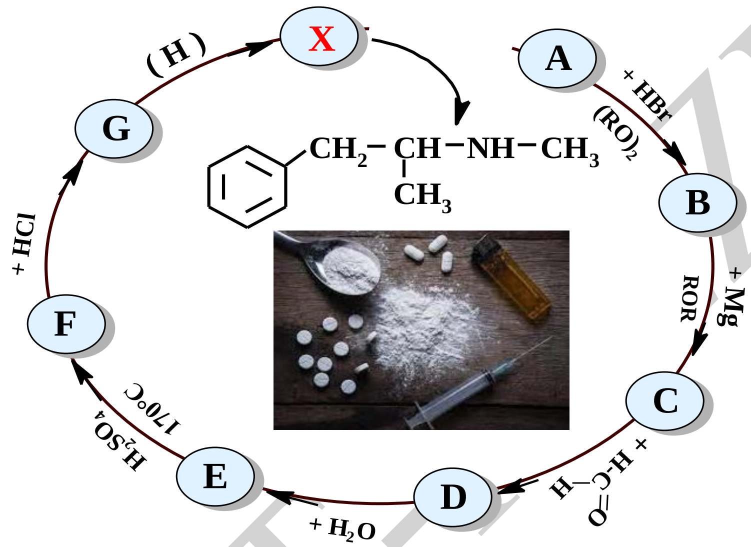
التمرين الأول : (5 نقاط)

I – 1- يؤدي الاِحتراق التام لـ $3,1\ g$ من أمين أليفاتي (H) الى انطلاق $1,12\ L$ من غاز الأزوت N_2
(حجوم الغازات مقاسة في الشروط النظامية)

$M_{(O)} = 16\ g/mol$
$M_{(N)} = 14\ g/mol$
$M_{(C)} = 12\ g/mol$
$M_{(H)} = 1\ g/mol$

أ)- اكتب معادلة تفاعل الاِحتراق الحادث .
ب)- أوجد الصيغة المجملة و نصف المفصلة للأمين (H)

2- يدخل الأمين (H) في تحضير مركب (X) يدعى بـالميثامفيتامين "Methamphétamine" الذي هو مخدر خطير اذ يتسبب في مجموعة من مشاكل صحية مثل انخفاض نبضات القلب ، ارتفاع ضغط الدم ، تشوهات في الوجه و الشيخوخة المبكرة .



أ)- عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات :
G , F , E , D , C , B , A

ب)- أعط الاسم النظامي للمركب (X) ،
ما نوع الوظيفة التي يحتويها و ما صنفها ؟

ج)- يمتاز المركبين (G) و ('F) الذي هو متماكب موضعي مع المركب (F)
بنوعين من التماكب الفراغي ، ما هما ؟
برر اجابتك و مثل المتماكبات الفراغية لكل منهما .

د)- اقترح سلسلة من تفاعلات كيميائية تسمح بتحضير المركب (A) انطلاقا من حمض البنزويك C_6H_5COOH

II - بروم الإيثيل CH_3-CH_2-Br له إستعمالات عديدة : كمبيد للحشرات , كمطهر للخشب من الفطريات كما يستعمل أحيانا كمذيب في عملية إستخلاص الزيوت النباتية من الحبوب

- يتم تحضير بروم الأيتيل C_2H_5-Br في المخبر بتسخين المزيج المتكون من :
  - ✓ 15 ml من C_2H_5-OH ($d = 0.8$, $P= 96\ \%$)
  - ✓ 40 g من KBr
  - ✓ 50 ml من H_2SO_4 مركز
- تتكثف أبخرة بروم الأيتيل الناتج و تستقبل على شكل قطرات زيتية داخل وعاء يحتوي على قطع جليد ،
- بعد فصل طبقة بروم الأيتيل عن الطبقة المائية و تنقيتها قدر حجمها بـ $V = 13\ ml$.

علما أن كثافة بروم الأيتيل $d = 1.46$ و درجة غليانه $39°C$.

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ؟
2- ما هي العمليات التي سمحت بفصل و تنقية طبقة بروم الأيتيل ؟ برر إجابتك .
3- أحسب عدد مولات كل من الكحول C_2H_5-OH و KBr . استنتج المتفاعل المحد
4- أحسب مردود هذه التجربة (R). يعطى $K : 39\ g / mol$, $Br : 80\ g / mol$

التمرين الثاني : (6 نقاط)

I - يشتهر زيت الأرغان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية و الجمالية اذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .

☜ تجارب أنجزت على عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبنه $Is = 191,82$, وأنه يحتوي أساسا على غليسيريد ثلاثي(TG) كتلته $M_{TG}= 880\ g/mol$ و أحماض دهنية حرة AG_1 و AG_2 هي نفسها التي تدخل في تركيب TG

1- عرف قرينة التصبن I_S

2- لتعديل 2g من الحمض الدهني AG_1 , لزم حجم قدره $V=14,2\ ml$ من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l .

أ- أحسب الكتلة المولية M_{AG1} .

ب- اكسدة AG_1 بمحلول $KMnO_4$ المركز بوجود H_2SO_4 يعطي حمض واحد أحادي كربوكسيلي RCOOH و حمض واحد ثنائي كربوكسيلي HOOCR'COOH ، استنتج عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها AG_1.

ج- أعط الصيغة المجملة و الصيغة نصف المفصلة لـ AG_1 إذا علمت أنه من النوع W_9 .

3- الحمض الدهني AG_2 يمتلك قرينة الحموضة $Ia = 201,44$ و قرينة اليود $Ii = 274\ .1$.

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG2}

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها

ج- استنتج صيغته المجملة و صيغته نصف المفصلة علما أن كتابته الرمزية من الشكل $Cn : x\Delta^{6,......}$.

4- استنتج عدد كل من الأحماض الدهنية AG_1 و AG_2 التي يحتويها هذا الغليسيريد .

5- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي TG

6- اذا كان الزيت يحتوي على X% من الثلاثي غليسريد TG ، Y% من الحمض AG_1 و 5% من الحمض AG_2 .

أ-احسب النسبة X لـ TG في زيت الأرغان علما ان قرينة أسترة هذا الزيت $Ie_{(huile)} = 171,81$

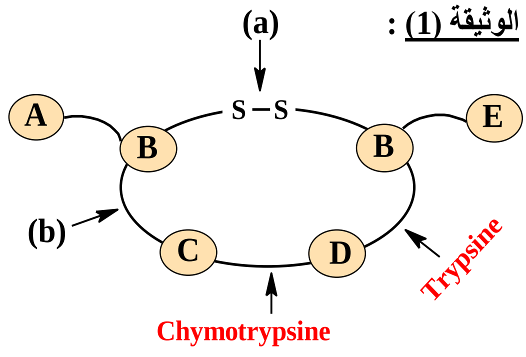
ب- احسب قرينة الحموضة $Ia_{(huile)}$ للزيت و استنتج النسبة Y للحمض AG_1

ب - احسب قرينة اليود Ii لهذا الزيت .

$M_{(KOH)} = 56\ g/mol$
$M_{(I2)} = 254\ g/mol$

II– لدينا الببتيد الممثل في الوثيقة(1) و مجموعة من أحماض أمينية في الوثيقة (2)الممثلة للجدول

الوثيقة (1) :



pHi	pKa_R	pKa_2	pKa_1	الجذر -R	الـ ح.أ
6,30	/////	10,64	1,95	HN—COOH (كاملة)	Pro
?	12,48	9,04	2,17	H_2N-C(=NH)-NH-$(CH_2)_3$-	Arg
5,07	?	10,28	1,96	HS-CH_2-	Cys
5,60	/////	9,10	2,09	CH_3-CH(OH)-	Thr
2,77	3,66	9,60	1,88	HOOC-CH_2-	Asp
5,48	/////	9,13	1,83	C_6H_5-CH_2-	Phe

1- أعط اسم الرابطة (a) و اسم الرابطة (b)

2- أحسب pHi الأرجنين Arg و pKa_R السيستين Cys

3- علما ان تعديل 10 ml من محلول الحمض (A) (0,1 mol/L) يستلزم 20 ml من محلول الصود NaOH(0,1mol/L) و أن الحمض (E) يعطي مع النينهيندرين مركب أصفر. عين الأحماض الأمينية المكونة للببتيد و صنفها .

4- أكتب صيغة هذا الببتيد عند pH=1

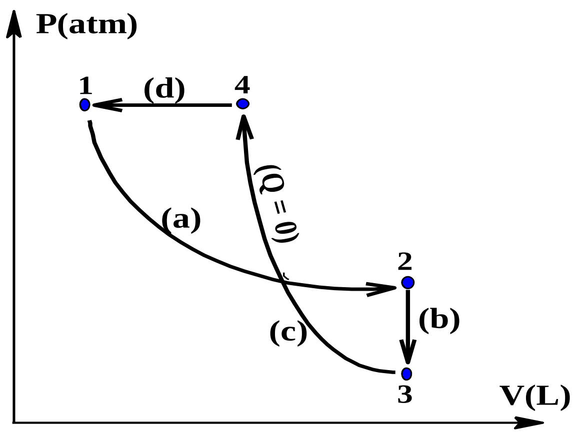
5- أ)- مثل الأشكال الأيونية للأرجنين Arg عند تغيير الـ pH من 1 الى 13 .
ب)- عند اية قيمة من الـ pH يكون عندها الأرجنين 100% على شكل كاتيون A^+ ؟
ج)- في اي مجال من الـ pH يهجر على شكل كاتيون A^{2+} ؟

6- نخضع للهجرة الكهربائية مزيج الأحماض الأمينية التالية : Asp ، Cys ، Pro

أ)- عين قيمة الـ pH المثالية لفصل هذه الأحماض فصلا تاما .

ب)- مثل على شريط الهجرة مواقع هذه الأحماض مبررا اجابتك .

التمرين الثالث : (6 نقاط)



I – لدينا مخطط كلابيرون الممثل لسلسلة من تحوّلات عكوسية لـ 0,2 mol من غاز مثالي مع معطيات اخرى مدونة في الجدول :

الحالة	P(atm)	V(L)	T(K)
①	10	1	610
②	P_2	5	610
③	1	V_3	305
④	P_4	3	T_4

1- ما نوع كل تحوّل ؟

2- احسب قيم متغيرات الحالة المجهولة T_4 , P_4 , V_3 , P_2

3- احسب العمل W ، كمية الحرارة Q ، الطاقة الداخلية ΔU و الأنطالبي ΔH لكل تحوّل .

4- احسب ΔU للدورة كاملة .

يعطى : $R = 0{,}082\ L.atm.mol^{-1}.K^{-1} = 8{,}314\ J.\ mol^{-1}.K^{-1}$; $C_p/C_v = 5/3$

$1\ atm = 1{,}013.10^5\ Pa$; $1L = 10^{-3}\ m^3$

II- البنزن C_6H_6 مركب عضوي أروماتي له أهمية كبيرة في المجال الصناعي حيث يدخل في صناعة الكثير من المنتوجات : مواد بلاستيكية ، مذيبات ، منظفات ، مبيدات ، عطور ، ملونات ، مواد حافظة ، أدوية ، متفجرات و غيرها .

احتراق البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ عند 25°C و P = 1atm يحدث وفق المعادلة التالية :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)} \qquad D H°comb = ?$$

1- أحسب الأنطالبي المولي لاحتراق البنزن السائل $\Delta H°comb$. يعطى : $\Delta H°_f\ C_6H_{6\,(l)} = +49\ kJ/mol$

$\Delta H°_f\ H_2O_{(l)} = -285.8\ kJ/mol$, $\Delta H°_f\ CO_{2\,(g)} = -393.7\ kJ/mol$

2- يتم إحتراق 10 g من البنزن السائل في مسعر حراري سعته الحرارية $C_{cal} = 9.73\ kJ/K$

أ- أحسب كمية الحرارة المبادلة خلال التجربة Q . يعطى : $H : 1g/mol$, $C : 12\ g/mol$

ب- أحسب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل .

3- أ- أكتب معادلة تفاعل تشكيل البنزن السائل في الشروط النموذجية .

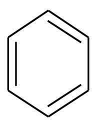
ب- أحسب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت . يعطى $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

4- عند أية درجة حرارة T يكون أنطالبي احتراق البنزن السائل $\Delta H°comb = -3266{,}3\ kJ/mol$ يعطى :

المركب	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$C_6H_6\ (l)$
Cp(J/mol.K)	37	75,3	29,3	$136{,}1 + 2{,}8.10^{-3}T$

5- احسب طاقة الرابطة C= C في البنزن السائل $C_6H_{6\,(l)}$ ، يعطى :

الرابطة	C-H	H-H	C-C
$\Delta Hdiss\ (kJ.\ mol^{-1})$	413	435	347



$\Delta H°_{vap(C6H6\,(l))} = 32\ kJ/mol$; $\Delta H°_{subC(s)} = 717\ kJ/mol$

التمرين الرابع: (3 نقاط)

- يعتبر ماء جافيل NaClO مادة مطهرة و منظفة و يستمد خاصيته هذه من شوارد الهيبوكلوريت ClO^- التي تمتلك نشاط مؤكسد ، لكن هذه الخاصية سرعان ما تضعف مع مرور الزمن بسبب تفكك هذه الشوارد وفق المعادلة التالية :

$$3\,ClO^-_{(aq)} \longrightarrow ClO^-_{3(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$$

- دراسة حركية هذا التفاعل أعطت النتائج الأتية :

t (min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160
$[ClO^-]$ ($mol.L^{-1}$)	0.1	0.071	0.055	0.045	0.038	0.033	0.029	0.026	0.024

1- ارسم المنحنى البياني $[ClO^-] = f\,(t)$ باستعمال السلم المناسب .

2- احسب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في المجال الزمني [20-100]

3- احسب السرعة اللحظية لتفكك هذه الشوارد عند اللحظة $t = 60\ min$.

4- استنتج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشولرد ClO_3^- و Cl^- عند نفس اللحظة $t = 60\ min$.

5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0.2\ mol^{-1}.L.min^{-1}$

أ- استنتج رتبة هذا التفاعل ، برر إجابتك ، و احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

ب- أكتب قانون السرعة لهذا التفاعل و احسب السرعة اللحظية V_t عند اللحظة $t = 2\ h$

ج- عند أية لحظة من الزمن لن يبقى سوى % 10 من التركيز الأبتدائي للشوارد ClO^- ؟

بالتوفيق

تصحيـح امتحان البكالـوريـا التجريبـي
مــاي 2022 (المـوضوع الأول)

/40

الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيـح الـتـمـريــن الأول (10 نـقـاط)	التنقيط: الجزئي	التنقيط: المجموع

I- 1- لدينا الاحتراق التام لآمين أليفاتي (H):

أ)- معادلة تفاعل الاحتراق الحادث :

$$C_nH_{2n+3}N + \left(\frac{6n+3}{4}\right)O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + \left(\frac{2n+3}{2}\right)H_2O + \frac{1}{2}N_2$$

ب)- تعيين الصيغة المجملة و نصف المفصلة للآمين (H) :

حسب تفاعل الاحتراق :

$$1 \text{ mol de (H)} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{ mol de } N_2$$

$$M_H \longrightarrow \frac{1}{2} \cdot 22{,}4 \text{ L de } N_2$$

$$3{,}1 \text{ g} \longrightarrow 1{,}12 \text{ L}$$

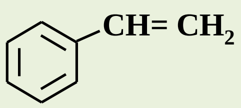
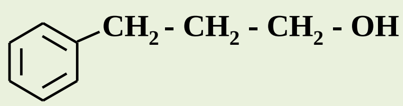
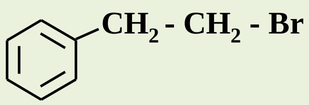
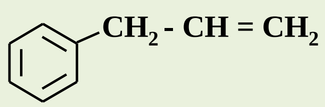
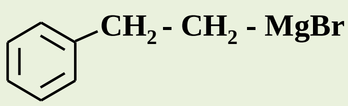
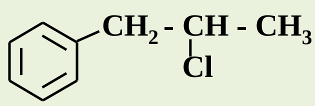
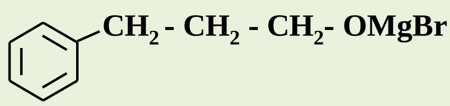
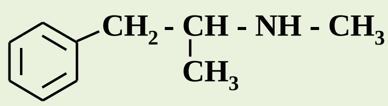
$$M_H = \frac{3{,}1 \cdot 11{,}2}{1{,}12} \Longrightarrow M_H = 31 \text{ g/mol}$$

$$M_H = 14\,n + 17 \Longrightarrow n = \frac{M_H - 17}{14} = \frac{31-17}{14} \Longrightarrow n = 1$$

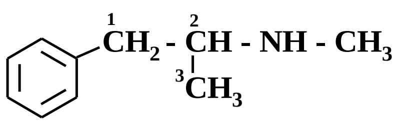
الصيغة المجملة للآمين (H) : CH_5N صيغته نصف المفصلة : $CH_3 - NH_2$

2- يدخل الآمين (H) في تحضير مركب (X) :

أ)- تعيين الصيغ نصف المفصلة للمركبات A , B , C , D ... , G :

A		E	
B		F	
C		G	
D		X	

ب)- الاسم النظامي للمركب (X) :

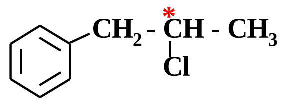


N- ميثيل ، 1- فينيل بروبان-2- أمين

نوع الوظيفة التي يحتويها : وظيفة أمين ، صنفها : ثانوي

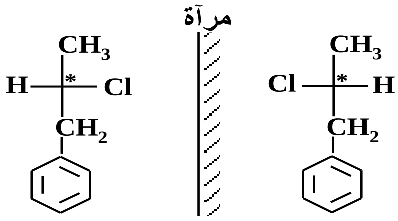
ج)- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به كل من المركب(G) و المركب (F'):

☜ **بالنسبة للمركب(G) :**



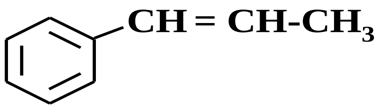
☜هو تماكب ضوئي (اينونسيوميري) لأحتوائه على كربون غير متناظر C*

مرآة

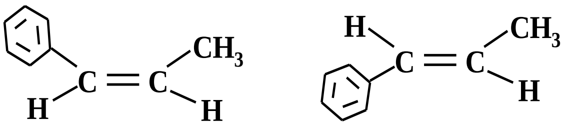


اينونسيومسرين

☜ **بالنسبة للمركب(F') :**

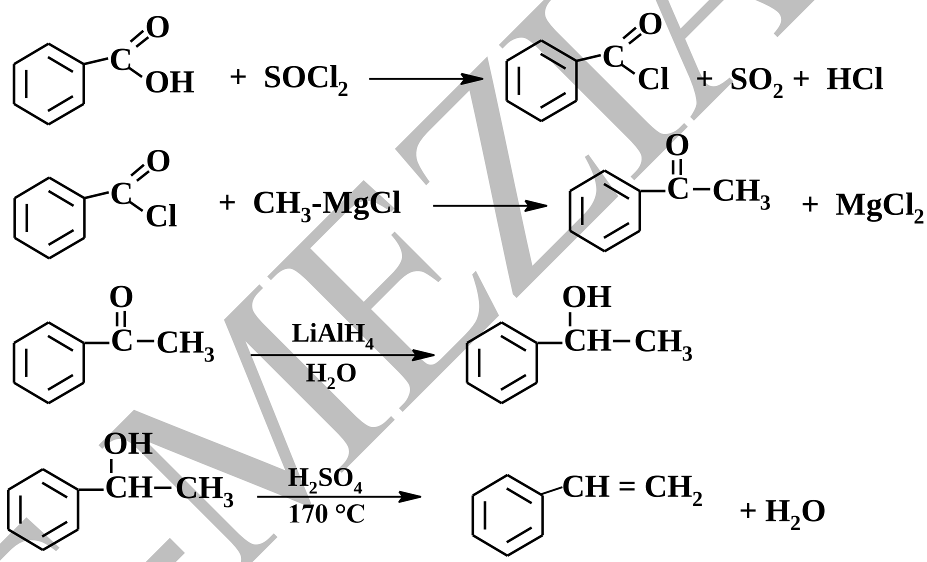


☜ هو تماكب هندسي لوجود رابطة مضاعفة (C=C)



Cis (Z) مقرون   Trans (E) مفروق

د)- تحضير المركب (A) انطلاقا من حمض البنزويك و كواشف اخرى :



II - تحضير بروم الإيتيل $CH_3 – CH_2 – Br$ في المخبر :

1 - معادلة التفاعل الكيميائي الحادث :

$$C_2H_5 - OH + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5 - Br + H_2O + KHSO_4$$

2- العمليات التي سمحت بفصل طبقة بروم الأيتيل و تنقيتها :

☜ لفصلها عن الطبق المائية : استعملت عملية الإبانة لِاختلاف كثافة بروم الأيتيل (d = 1,46) و كثافة الماء(d=1) لذا يتشكل مزيج غير متجانس (طبقتين).

☜ لتنقيتها من أثار الماء : استعملت عملية التقطير البسيط لأن درجات غليان C_2H_5Br (39°C) و الماء (100°C) متباعدة جدا .

3- حساب عدد المولات لكل من C_2H_5-OH و KBr و استنتاج المتفاعل المحدّ :

أ) - حساب عدد مولات KBr :

$$n = \frac{m}{M} \quad ; \quad \left.\begin{matrix} m = 40\ g \\ M = 39 + 80 = 119\ g / mol \end{matrix}\right\} \quad n = \frac{40}{119} \Longrightarrow \boxed{n_{KBr} = 0,336\ mol}$$

ب)- حساب عدد مولات $C_2H_5\text{-}OH$:

▪ حساب حجم الكحول النقي :

$$D° = \frac{V_{pure}}{V_{com}} \cdot 100 \Rightarrow V_{pure} = \frac{D° \cdot V_{com}}{100} \Rightarrow V_{pure} = \frac{96 \cdot 15}{100} \Rightarrow \boxed{V_{pure} = 14{,}4\ ml}$$

▪ حساب كتلة الكحول النقية :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{H2O}} \Rightarrow \rho = d \cdot \rho_{H2O}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{pure} = d \cdot \rho_{H2O} \cdot V_{pure}}$$

$$m_{pure} = 0,8 \cdot 1 \cdot 14{,}4 \Rightarrow \boxed{m_{pure} = 11{,}52\ g}$$

▪ حساب عدد المولات :

$$\boxed{n = \frac{m}{M}} \ ; \quad m = 11,52\ g$$

$$M_{C2H6O} = (12 \times 2) + (1 \times 6) + (16 \times 1) = 46\ g/mol$$

$$n = \frac{11,52}{46} \Rightarrow \boxed{n_{C2H6O} = 0{,}25\ mol}$$

ملاحظة : يمكن اعتبار الدرجة الكحولية 96° كنقاوة P (نسبة مئوية كتلية) ، نتحصل على نفس النتيجة

ج) – استنتاج المتفاعل المحد : بما أن المعاملات الستيكيومترية للمواد المتفاعلة C_2H_5OH و KBr متماثلة
$n_{C2H5OH} < n_{KBr}$ ⇦ المتفاعل المحد هو الكحول الأيتيلي C_2H_5OH

4- حساب مردود التجربة :

$$R = \frac{m_{C2H5Br\ (exp)}}{m_{C2H5Br\ (theo)}} \cdot 100$$

أ) حساب $m_{C2H5Br\ (exp)}$:

$$m = d \cdot \rho_{H2O} \cdot V \Rightarrow m = 1,46 \cdot 1 \cdot 13 \Rightarrow \boxed{m = 19\ g}$$

ب)- حساب $m_{C2H5Br\ (theo)}$:

1 mol de C_2H_5OH ⟶ 1 mol de C_2H_5Br
M_{C2H5OH} ⟶ M_{C2H5Br}
m_{C2H5OH} ⟶ $m_{C2H5Br\ (theo)}$

$$\boxed{m_{C2H5Br\ (theo)} = \frac{m_{C2H5OH} \cdot M_{C2H5Br}}{M_{C2H5OH}}}$$

$m_{C2H5OH} = 11,52\ g$
$M_{C2H5OH} = 46\ g/mol$
$M_{C2H5Br} = (12 \cdot 2) + (1 \cdot 5) + (80 \cdot 1) = 109\ g/mol$

$$m_{C2H5Br\ (theo)} = \frac{11,52 \cdot 109}{46}$$

$$\boxed{m_{C2H5Br(theo)} = 27,3\ g}$$

ج)- حساب المردود :

$$R = \frac{19,0}{27,3} \cdot 100 \Rightarrow \boxed{R = 69,6\ \%}$$

الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيح التمرين الثاني (12 نقاط)	التنقيط	
		الجزئي	المجموع

I- لدينا زيت الأرقان المتكون من TG ، AG_1 و AG_2 :

1- تعريف قرينة التصبن (Is) : هي كتلة البوتاس KOH بـ (mg) اللازمة لتصبن كل الأستيرات (الغليسيريدات) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية

2- تعديل 2g من الحمض الدهني AG_1 بـ 14,2 ml من محلول KOH (0,5 mol / L) :

أ) – حساب الكتلة المولية M_{AG1} :

$$R_1\text{-COOH} + KOH \longrightarrow R_1\text{-COOK} + H_2O$$

✎ عند نقطة التكافؤ (او التعديل):

$$n_{AG1} = n_{KOH} \Longrightarrow \frac{m_{AG1}}{M_{AG1}} = (C.V)_{KOH} \Longrightarrow M_{AG1} = \frac{m_{AG1}}{(C.V)_{KOH}}$$

$$\Longrightarrow M_{AG1} = \frac{2}{0,5 \,.\, 14,2 \,.\, 10^{-3}} \Longrightarrow M_{AG1} = 281,69 \ g/mol$$

ب)- عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض AG_1: رابطة واحدة (x=1)
و يمثل عدد الأحماض الثنائية الكربوكسيل

ج)- الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG_1 : علما أنه من النوع ω_9 :

✎ الصيغة الجزيئية المجملة : علما أنه حمض دهني غير مشبع يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ، صيغته من النوع :

$$C_nH_{2n-2x}O_2 \ ; \ x = 1 \ ; \ C_nH_{2n-2}O_2$$

$$M_{AG1} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30 \Longrightarrow n = \frac{M_{AG1} - 30}{14} = \frac{281,69 - 30}{14} \Longrightarrow n = 18$$

منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG_1 : $C_{18}H_{34}O_2$

✎ الصيغة نصف المفصلة :

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

3- الحمض الدهني AG_2 يمتلك قرينة حموضة (Ia = 201,44) و قرينة يود (Ii = 274,1):

أ)- حساب الكتلة المولية M_{AG2} :

1 mol de AG_2 ⟶ 1 mol de KOH
M_{AG2} ⟶ $56 \,.\, 10^3$ mg
1 g ⟶ Ia

$$M_{AG2} = \frac{56 \,.\, 10^3}{Ia}$$

$$M_{AG2} = \frac{56 \,.\, 10^3}{201,44} \Longrightarrow M_{AG2} = 278 \ g/mol$$

ب)- حساب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض :

1 mol de AG_2 ⟶ x mol de I_2
M_{AG2} ⟶ x . 254 g
100 g ⟶ Ii

$$x = \frac{M_{AG2} \,.\, Ii}{100 \,.\, 254}$$

$$x = \frac{278 \,.\, 274,1}{100 \,.\, 254} \Longrightarrow x = 3$$

ج)- الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG_2 : علما أنه من النوع $C_n : 3\Delta^{6,\cdots}$

✎ الصيغة الجزيئية المجملة :

$$C_nH_{2n-2x}O_2 \ ; \ x = 3 \ ; \ C_nH_{2n-6}O_2$$

$$M_{AG2} = 12n + 2n - 6 + 32 = 14n + 26 \Longrightarrow n = \frac{M_{AG2} - 26}{14} = \frac{278 - 26}{14} \Longrightarrow n = 18$$

منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG_2 : $C_{18}H_{30}O_2$

☜ الصيغة نصف المفصلة :

$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - COOH$

4 - استنتاج عدد الجزيئات من AG1 و AG2 التي يحتويها الغليسريد الثلاثي (TG) :

$$M_{Gly} + M_{AG1} + M_{AG2} + M_{AGX} = M_{TG} + 3\,M_{H2O}$$

$$M_{AGX} = M_{TG} + 3\,M_{H2O} - M_{Gly} - M_{AG1} - M_{AG2}$$

$$M_{Gly} = M_{C3H8O3} = (12 \times 3) + (1 \times 8) + (16 \times 3) = 92\ g/mol$$

$$M_{AGX} = 880 + 3(18) - 92 - 282 - 278 = 282\ g/mol$$

☜ الغليسريد الثلاثي يدخل في تركيبه اذن **جزيئين من AG_1** و **جزيء واحد من AG_2**

5- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي (TG) :

$CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$
|
$CH - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$
|
$CH_2 - O - CO - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - CH_3$

$CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$
|
$CH - O - CO - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - CH_3$
|
$CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$

6- يحتوي زيت الأرغان على X% من TG ، Y% من AG_1 و 5% من AG_2 :

أ)- حساب نسبة TG (X) :

☜ حساب قرينة الأسترة لـ TG (Ie):

1 mol de TG ⟶ 3 mol de KOH

M_{TG} ⟶ $3.56 \cdot 10^3$ mg

1 g ⟶ $Ie_{(TG)}$

$$Ie_{(TG)} = \frac{3.56 \cdot 10^3}{M_{TG}}$$

$$Ie_{(TG)} = \frac{3.56 \cdot 10^3}{880} \Longrightarrow Ie_{(TG)} = 190,91$$

☜ حساب X :

$$Ie_{(huile)} = \frac{Ie_{(TG)} \cdot X}{100} \Longrightarrow X = \frac{Ie_{(huile)} \cdot 100}{Ie_{(TG)}} \Longrightarrow X = \frac{171,82 \cdot 100}{190,91} \Longrightarrow X = 90\ \%$$

ب)- حساب قرينة الحموضة (Ia) لزيت الأرغان و نسبة الحمض AG_1 (Y):

$$Is = Ie + Ia \Longrightarrow Ia = Is - Ie \Longrightarrow Ia = 191,82 - 171,82 \Longrightarrow Ia = 20$$

$$X + Y + 5 = 100 \Longrightarrow Y = 100 - X - 5 \Longrightarrow Y = 100 - 90 - 5 \Longrightarrow Y = 5$$

ملاحظة : يمكن حساب Ia(huile) بالطريقة التالية :

$$Ia_{(huile)} = \frac{Ia_{(AG1)} \cdot 5}{100} + \frac{Ia_{(AG2)} \cdot 5}{100} = (198{,}8 + 201{,}44) \cdot 0{,}05 = 20$$

II - لدينا سداسي ببتيد الموضح في الوثيقة (1) :

1- اسم الرابطة (a) : رابطة كبريتية و اسم الرابطة (b) : رابطة ببتيدية

2- حساب pHi الأرجنين Arg و pKa_R السيستئين Cys :

$$pHi_{(Arg)} = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} \Longrightarrow pHi_{(Arg)} = \frac{9{,}04 + 12{,}48}{2} \Longrightarrow \boxed{pHi_{(Arg)} = 10{,}76}$$

$$pHi_{(Cys)} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Longrightarrow pKa_{R(Cys)} = 2\,pHi - pKa_1$$

$$\Longrightarrow pKa_{R(Cys)} = 2\,(5{,}07) - 1{,}96 \Longrightarrow \boxed{pKa_{R(Cys)} = 8{,}18}$$

3- تعيين الأحماض الأمينية المكونة للببتيد و تصنيفها :

بالنسبة للحمض A :

1 mol de A ⟶ x mol de NaOH

n_A ⟶ n_{NaOH}

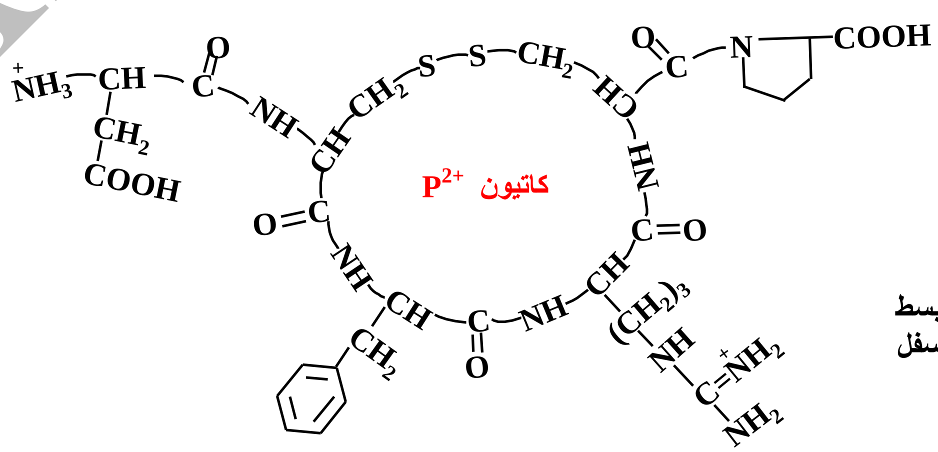
$$x = \frac{n_{NaOH}}{n_A} \Longrightarrow x = \frac{(C.V)_{NaOH}}{(C.V)_A}$$

$$x = \frac{0{,}1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{0{,}1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \Longrightarrow \boxed{x = 2}$$

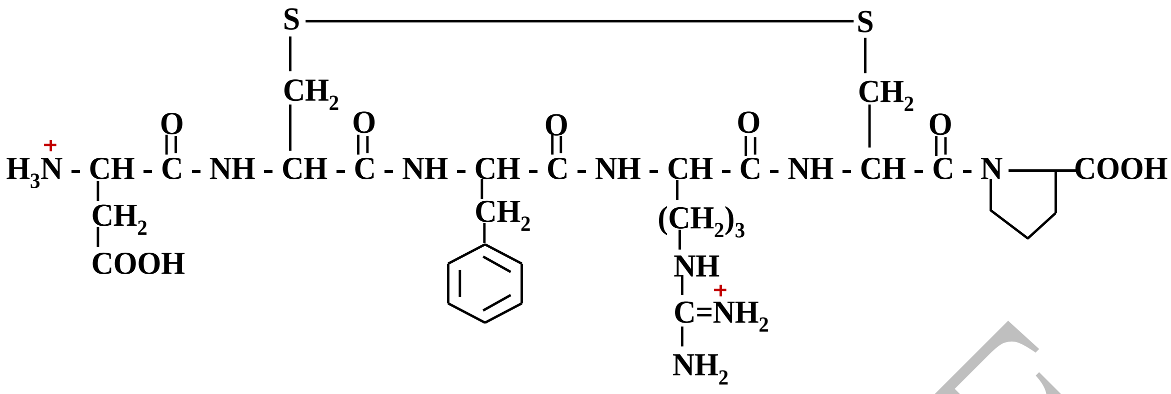
- الحمض A يحتوي على مجموعتين COOH– فهو اذن حمض الأسبارتيك Asp
- الحمض B ما هو الا السيستئين Cys لأنه يشكل رابطة كبريتية S-S
- الحمض C هو الفينيل ألانين Phe لأن أنزيم الكيموتريبسين كسر الرابطة الببتيدية التي تأتي بعده
- الحمض D هو الأرجينين Arg لأن أنزين التريبسين كسر الرابطة الببتيدية التي تأتي بعده
- الحمض E هو البرولين Pro لأنه يعطي مع النينهيندرين مركب أصفر

الـ AA	نوعه	صنفه
A	Asp	حمض اميني خطي حامضي
B	Cys	حمض أميني خطي كبريتي
C	Phe	حمض أميني حلقي عطري
D	Arg	حمض أميني خطي قاعدي
E	Pro	حمض أميني حلقي غير عطري (ايميني)

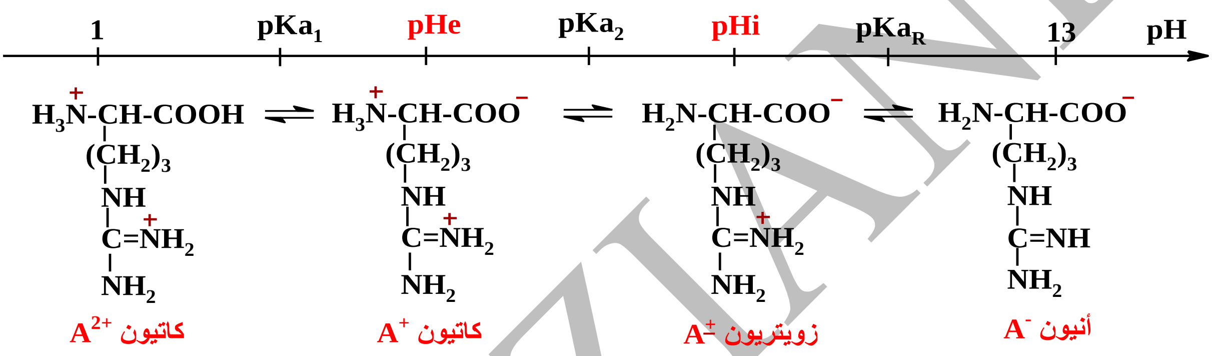
4- صيغة الببتيد عند pH=1 :



يمكن تمثيله بشكل مبسط
كما هو ممثل في الأسفل



5- أ)- الأشكال الأيونية للأرجينين Arg عند تغيير الـ pH من 1 الى 13 :



ب) يكون الأرجينين Arg 100% على شكل كاتيون A+ عند : pH = pHe

$$pHe = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2{,}17 + 9{,}04}{2} \Longrightarrow pHe = 5{,}6$$

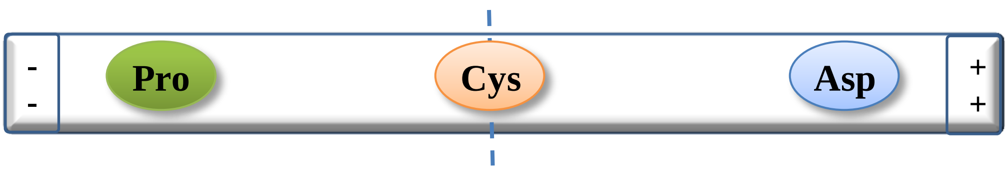
ج)- مجال هجرة الأرجينين Arg على شكل كاتيون A^{2+} : $1 \leq pH \leq pHe$

6- نخضع المزيج Asp , Cys , Pro الى الهجرة الكهربائية :

أ)- قيمة الـ pH المثالية : هي قيمة الـ pHi الأوسط أي $pH_{idéal} = pHi(Cys) = 5{,}07$

ب)- رسم شريط الهجرة الكهربائية عند pH=5,07 :

الـ AA	pHi	المقارنة	شكل الحمض الأميني	اتجاه الهجرة
Pro	6,30	pH < pHi	كاتيون A+	نحو القطب (-)
Cys	5,07	pH = pHi	زويتريون A+-	لن يهجر
Asp	2,77	pH > pHi	أنيون A-	نحو القطب (+)



الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيح التمرين الثالث (12 نقاط)	التنقيط	
		الجزئي	المجموع

I- يخضع غاز مثالي لأربعة تحوّلات عكوسية :

1- نوع كل تحوّل :

التحوّل (a)	التحوّل (b)	التحوّل (c)	التحوّل (d)
ايزوترمي (T=Cste)	ايزوكور (V=Cste)	ادياباتيكي (Q=0)	ايزوبار (P=Cste)

2- حساب قيم T_4 , P_4 , V_3 , P_2 :

أ)- حساب P_2 :

$$P_2V_2 = n . R . T_2 \Rightarrow P_2 = \frac{n.R.T_2}{V_2} \Rightarrow P_2 = \frac{0,2 . 0,082 . 610}{5} \Rightarrow P_2 = 2\ atm$$

$$\text{ou bien}\quad P_1.V_1 = P_2.V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1.V_1}{V_2} \Rightarrow P_2 = \frac{10 . 1}{5} \Rightarrow P_2 = 2\ atm$$

ب)- حساب V_3 : $V_3 = V_2 = 5\ L$

ت)- حساب P_4 : $P_4 = P_1 = 10\ atm$

ث)- حساب T_4 :

$$P_4V_4 = n . R . T_4 \Rightarrow T_4 = \frac{P_4.V_4}{n.R} \Rightarrow T_4 = \frac{10 . 3}{0,2 . 0,082} \Rightarrow T_4 = 1829,3\ K$$

$$\text{ou bien}\quad \frac{V_4}{T_4} = \frac{V_1}{T_1} \Rightarrow T_4 = \frac{T_1.V_4}{V_1} \Rightarrow T_4 = \frac{610. 3}{1} \Rightarrow T_4 = 1830\ K$$

3- حساب $\Delta H , \Delta U , Q , W$ لكل تحوّل :

أ)- بالنسبة للتحوّل (a) : ① → ② (T=Cste)

$$Wa = nRT.\ln\frac{V_1}{V_2} \Rightarrow Wa = 0,2 . 8,314 . 610 \ln\frac{1}{5} \Rightarrow Wa = -1,63\ kJ$$

$$\Delta Ua = n.Cv . (T_2 - T_1) \qquad T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta Ua = 0$$

$$\Delta Ha = n.Cp . (T_2 - T_1) \qquad T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta Ha = 0$$

$$\Delta Ua = Qa + Wa \qquad \Delta U = 0 \Rightarrow Qa = -Wa \Rightarrow Qa = 1,63\ kJ$$

ب)- بالنسبة للتحوّل (b) : ② → ③ (V=Cste)

$$dW = -PdV \qquad dV = 0 \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow Wb = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} Cp = \frac{5}{3} Cv \\ Cp - Cv = R \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{5}{3}Cv - Cv = R \Rightarrow \frac{2}{3}Cv = R \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} Cv = \frac{3}{2}R \\ Cp = \frac{5}{2}R \end{array}\right.$$

$$Qb = Qv = n.Cv . (T_3 - T_2) \Rightarrow Qb = 0,2 . 1,5 . 8,314 (305 - 610) \Rightarrow Qb = -0,76\ kJ$$

$$\Delta Ub = Qb + Wb \qquad W = 0 \Rightarrow \Delta Ub = Qb \Rightarrow \Delta Ub = -0,76\ kJ$$

$$\Delta Hb = n.Cp . (T_3 - T_2) \Rightarrow \Delta Hb = 0,2 . 2,5 . 8,314 (305 - 610) \Rightarrow \Delta Hb = -1,27\ kJ$$

ت)- بالنسبة للتحوّل (c) : ③ ← ④ (Q=0)

Qc = 0

$DUc = n.Cv . (T_4 - T_3)$ ⟹ $DUc = 0{,}2 . 1{,}5 . 8{,}314 (1830 - 305)$ ⟹ **DUc = +3,80 kJ**

$DUc = Qc + Wc$ $Qc = 0$ ⟹ $Wc = DUc$ ⟹ **Wc = + 3,80 kJ**

$DHc = n.Cp . (T_4 - T_3)$ ⟹ $DHc = 0{,}2 . 2{,}5 . 8{,}314 (1830 - 305)$ ⟹ **DHc = + 6,34 kJ**

ب)- بالنسبة للتحوّل (d) : ④ ← ① (P =Cste)

$Wd = - P(V_1 - V_4)$ ⟹ $Wd = - 10.1{,}013.10^5(1-3)10^{-3}$ ⟹ **Wd = + 2,03 kJ**

$Qd= Qp = n.Cp . (T_1 - T_4)$ ⟹ $Qd= 0{,}2 . 2{,}5 . 8{,}314 (610-1830)$ ⟹ **Qd = - 5,07 kJ**

$DUd = Qd + Wd$ ⟹ $DUd = -5{,}07 + 2{,}03$ ⟹ **DUd = -3,04 kJ**

$DHd = n.Cp . (T_1 - T_4)$ ⟹ $DHd = Qd$ ⟹ **DHd = - 5,07 kJ**

4- حساب ΔU لدورة التحوّلات :

$\Delta U_{Cycle} = \Delta Ua + \Delta Ub + \Delta Uc + \Delta Ud$ ⟹ $\Delta U_{Cycle} = 0 - 0{,}76 + 3{,}80 - 3{,}04$ ⟹ **$\Delta U_{Cycle} = 0$**

II- لدينا احتراق البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ في الشروط النموذجية :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)} \qquad DH°comb = ?$$

1- حساب الأنطالبي المولي للإحتراق $\Delta H°_{comb}$: بتطبيق قانون هس (Hess)

$DH°r = Sbi\ DH°_{f\,(prod)} - Sai\ DH°_{f\,(react)}$

$DH°_{comb} = [6\ DH°_{f\,(CO2(g))} + 3\ DH°_{f\,(H2O(l))}] - [DH°_{f\,(C6H6(l))} + \frac{15}{2} DH°_{f\,(O2(g))}]$ (0)

$DH°_{comb} = [6 (-393{,}7) + 3 (-285{,}8)] - [49]$ ⟶ **$DH°_{comb} = - 3268{,}6\ kJ . mol^{-1}$**

2- احتراق 10 g من البنزن السائل في مسعر حراري :

أ)- حساب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التجربة :

$$DH°_{comb} = Q_p = \frac{Q}{n} = \frac{Q . M}{m} \longrightarrow Q = \frac{m . DH°_{comb}}{M}$$

$M_{C6H6} = (12x6) + (1x6)\ 6 = 78\ g/mol$

$$Q = \frac{10 . (-3268{,}6)}{78} \longrightarrow \mathbf{Q = - 419{,}05\ kJ}$$

ب)- حساب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل :

Q: كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل .   Q': كمية الحرارة المبادلة من طرف المسعر

☜ المسعر نظام أدياباتيكي : $SQi = 0 \Rightarrow Q + Q' = 0 \Rightarrow Q = -Q'$

$Q = -C_{cal} \cdot DT \Rightarrow DT = \frac{-Q}{C_{cal}} \Rightarrow DT = \frac{-(-419,05)}{9,73} \Rightarrow$ **DT = 43 K = 43 °C**

3- أ)- معادلة تفاعل تشكيل البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ في الشروط النموذجية :

$$6\,C_{(s)} + 3\,H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(l)} \qquad \Delta H°f_{C6H6(l)} = 49\ kJ/mol$$

ب)- حساب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت :

$Qv = \Delta U$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)}RT$

$\Delta n_{(g)} = \Sigma n_f - \Sigma n_i = 0 - 3 = -3$

$\Delta U = (49) - (-3).\ 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \Rightarrow$ $\Delta U = 56,43\ kJ.mol^{-1}$

4- حساب درجة الحرارة التي يكون عندها $\Delta H°_{comb} = -3285,5\ kJ/mol$:

☜ لدينا علاقة كيرشوف (Kirchoff) :

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} DCp.dT$$

$DCp = S\,bi\,Cp(prod) - S\,ai\,Cp(réact)$

$$DCp = [6Cp_{(CO2)(g)} + 3\,Cp_{H2O(l)}] - [Cp_{C6H6(l)} + 7,5\,Cp_{(O2)(g)}]$$

$DCp = [6(37) + 3(75,3)] - (136,1 + 2,8 \cdot 10^{-3}.T) - 7,5(29,3) \Rightarrow$

$DCp = (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3}.T)\ J.mol^{-1}.K^{-1} \Rightarrow DCp = (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3}.T)\,10^{-3}\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3}.T)\,10^{-3}.dT \Rightarrow$$

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} 92,05 \cdot 10^{-3}.dT - \int_{T_0}^{T} 2,8 \cdot 10^{-6}.T.dT \Rightarrow$$

$$DH°_T = DH°_{T0} + 92,05 \cdot 10^{-3}(T - T_0) - \frac{2,8}{2} \cdot 10^{-6}.(T^2 - T_0^2)$$

$-3266,3 = -3268,6 + 92,05.10^{-3}(T - 298) - 1,4 \cdot 10^{-6}.(T^2 - 298^2) \Rightarrow$

$$1,4.10^{-6}.T^2 - 92,05.10^{-3}.T + 29,6 = 0$$

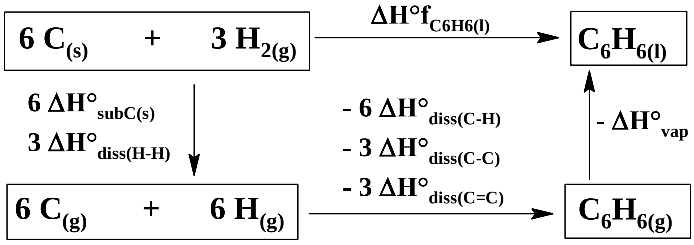
$D = b^2 - 4\,a\,.\,c \Rightarrow D = (-92,05.10^{-3})^2 - 4(1,4.10^{-6}.\ 29,6) \Rightarrow D = 8,3 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \sqrt{D} = 0,091$

$T_1 = \frac{-b - \sqrt{D}}{2a} \Rightarrow T_1 = \frac{0,092 - 0,091}{2.\ 1,4.10^{-6}} \Rightarrow$ $T_1 = 357,14\ K = 84,14°C$

$T_2 = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a} \Rightarrow T_2 = \frac{0,092 + 0,091}{2.\ 1,4.10^{-6}} \Rightarrow$ T2 = 65357,14 K

مرفوضة لكونها مرتفعة جدا
لا يمكن تحقيقها

5- حساب طاقة الرابطة (C=C) في جزيء البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$:



$$\Delta H°f_{C6H6(l)} = 6\ \Delta H°_{subC(s)} + 3\ \Delta H°_{diss(H-H)} - 6\ \Delta H°diss_{(C-H)} - 3\ \Delta H°diss_{(C-C)} - 3\ \Delta H°diss_{(C=C)} - \Delta H°_{vap}$$

$$\Delta H°diss_{(C=C)} = \frac{1}{3}[\,6\ \Delta H°_{subC(s)} + 3\ \Delta H°_{diss(H-H)} - 6\ \Delta H°diss(C\text{-}H) - 3\ \Delta H°diss(C\text{-}C) - \Delta H°vap - \Delta H°f_{C6H6(l)}\,]$$

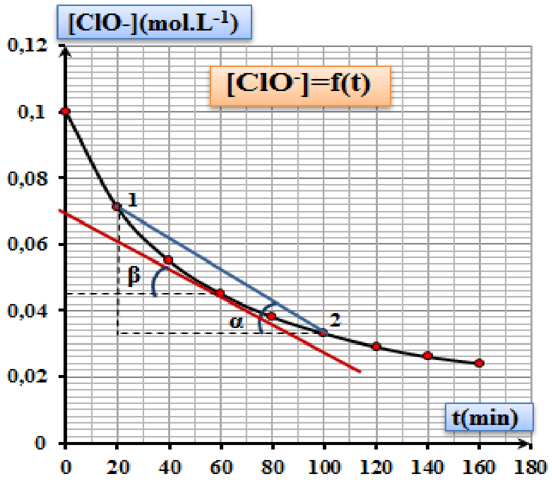
$$\Delta H°diss_{(C=C)} = \frac{1}{3}[\,6\,(717) + 3\,(435) - 6\,(413) - 3\,(347) - 32 - 49\,] \Longrightarrow \Delta H°diss_{(C=C)} = 669\ kJ/mol$$

الموضوع الأول(ماي 2022)	تصحيح التمرين الرابع (6 نقاط)	التنقيط	
		الجزئي	المجموع

☜ نقوم بدراسة حركية تفاعل تفكك شوارد الهيبوكلوريت ClO^- وفق المعادلة التالة :

$$3\ ClO^-_{(aq)} \longrightarrow ClO_3^-{}_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$$

1- رسم المنحنى البياني $[ClO^-] = f(t)$ باستعمال السلم المناسب :



2- حساب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في المجال الزمني [20-100] :

☜ نحسب ميل المستقيم الذي يقطع المنحنى $[ClO^-] = f(t)$ في النقطتين الموافقتين للحظتين t_1 و t_2

$$V_{m\,(ClO^-)} = -\,tg\,\alpha = -\frac{\Delta[ClO^-]}{\Delta t} = -\frac{[ClO^-]_2 - [ClO^-]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_{m(ClO^-)} = -\frac{0{,}033 - 0{,}071}{100 - 20} \Longrightarrow V_{m(ClO^-)} = 0{,}475 .10^{-3}\ mol/L\ min$$

3- حساب السرعة اللحظية لتفكك الشوارد ClO^- عند اللحظة $t = 60\ min$:

☜ نحسب ميل المماس للمنحنى $[ClO^-] = f(t)$ عند النقطة الموافقة للحظة $t = 60\ min$

$$V_{t\,(ClO^-)} = -\,tg\,b = -\frac{D[ClO^-]}{Dt} = -\frac{[ClO^-]_t - [ClO^-]_0}{t - 0}$$

$$V_{t(ClO^-)} = -\frac{0{,}045 - 0{,}069}{60 - 0} \Longrightarrow V_{m(ClO^-)} = 0{,}40 .10^{-3}\ mol/L\ min$$

4- استنتاج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد ClO_3^- و Cl^- عند اللحظة $t = 60\ min$:

$$\frac{1}{3}V_{t\,(ClO^-)} = V_{t\,(ClO_3^-)} \Longrightarrow V_{t\,(ClO_3^-)} = \frac{0{,}40 .10^{-3}}{3} \Longrightarrow V_{t\,(ClO_3^-)} = 0{,}133.10^{-3}\ mol/L.min$$

$$\frac{1}{3}V_{t\,(ClO^-)} = \frac{1}{2}V_{t\,(Cl^-)} \Longrightarrow V_{t\,(Cl^-)} = \frac{2}{3}V_{t\,(ClO^-)} \Longrightarrow V_{t\,(Cl^-)} = \frac{2 . 0{,}40 .10^{-3}}{3}$$

$$\Longrightarrow V_{t\,(Cl^-)} = 0{,}266.10^{-3}\ mol/L.min$$

5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0,2\ mol^{-1}.L.min^{-1}$:

أ) - استنتاج رتبة التفاعل : هي الرتبة الثانية و ذلك من خلال وحدة k

- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [ClO^-]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{0,2 \cdot 0,1} \Rightarrow t_{1/2} = 50\ min$$

ب)- كتابة عبارة قانون السرعة و حساب السرعة اللحظية عند $t = 2h$:

☜ عبارة قانون السرعة : $Vt = k.[ClO^-]^2$

☜ حساب $V_{t=2h}$:

$t = 2h = 2(60) = 120\ min$

$[ClO^-] = 0,029\ mol / L$ (من الجدول)

$Vt = 0,2 .(0,029)^2 \Rightarrow Vt = 0,1682 . 10^{-3}\ mol / L . min$

ج)- حساب الزمن t الذي يبقى عند 10% من التركيز الأبتدائي للشوارد ClO^- :

$$[ClO^-] = \frac{[ClO^-]_0 \cdot 10}{100} = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 0,01\ mol$$

☜ من المعادلة الزمنية لتفاعل من الرتبة الثانية :

$$\frac{1}{[ClO^-]} = \frac{1}{[ClO^-]_0} + k.t \Longrightarrow t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{[ClO^-]} - \frac{1}{[ClO^-]_0}\right)$$

$$t = \frac{1}{0,2}\left(\frac{1}{0,01} - \frac{1}{0,1}\right) \Longrightarrow t = 450\ min = 7h\ 30\ min$$